

22. 6. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 8 月 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 8 6 5 1 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 2 8 6 5 1 3]

出 願 人 旭化成ケミカルズ株式会社
Applicant(s):

REC'D: 26 AUG 2004

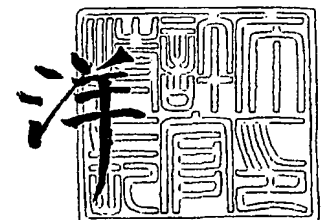
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 8 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



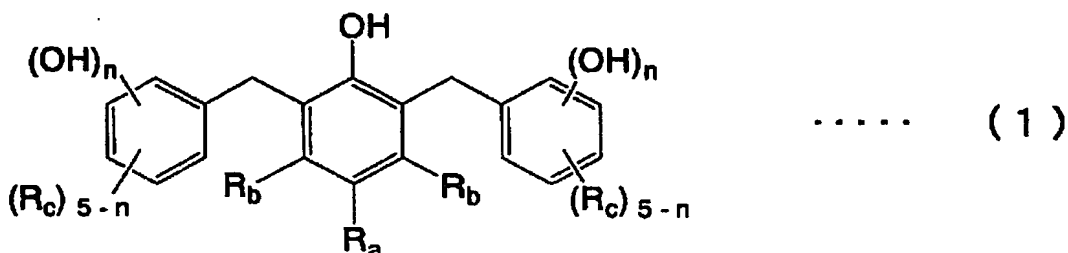
【書類名】 特許願
【整理番号】 X1030988
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B41M 5/30
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内
 【氏名】 高橋 秀明
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内
 【氏名】 鶴ヶ谷 宗昭
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内
 【氏名】 松田 隆之
【特許出願人】
 【識別番号】 000000033
 【氏名又は名称】 旭化成株式会社
 【代表者】 蛭田 史郎
【代理人】
 【識別番号】 100103436
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 武井 英夫
【選任した代理人】
 【識別番号】 100068238
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 清水 猛
【選任した代理人】
 【識別番号】 100095902
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 伊藤 穰
【選任した代理人】
 【識別番号】 100108693
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鳴井 義夫
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2002-180430
 【出願日】 平成15年 6月25日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 033396
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9713923

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

下記一般式 (1) で示される化合物を含有する記録材料用顕色剤組成物。

【化 1】

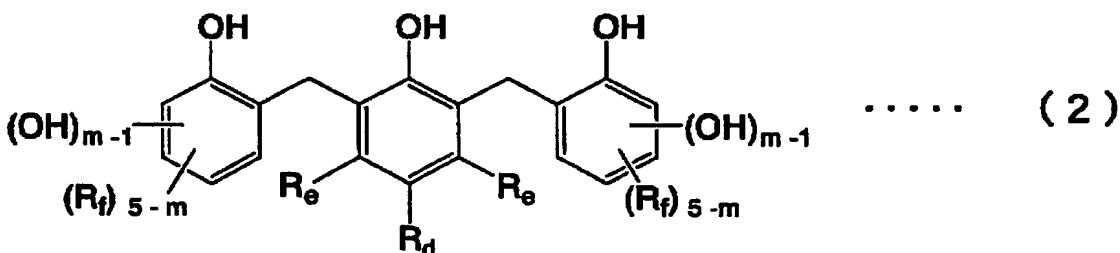


(式中、 R_a は炭素数1～18のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子、炭素数7～14のアラルキル基およびアリール基からなる群から選ばれた基であり、 R_b は水素、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、およびハロゲン原子からなる群から選ばれた基であり、 R_b は互いに同一でも異なってもよく、 R_c は水素、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～18のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数7～14のアラルキル基およびアリール基からなる群から選ばれた基であり、 R_c は互いに同一でも異なってもよく、左右各々のベンゼン環に置換したOH基のオルト位のうち少なくとも1ヶ所は水素である。また、 n は1～4の整数を表し、左右各々のベンゼン環に置換したOH基が中央のベンゼン環との連結基であるメチレン基に対し共にオルト位に位置することはない。)

【請求項 2】

下記一般式 (2) で示される化合物をさらに含有することを特徴とする請求項1の記録材料用顕色剤組成物。

【化 2】

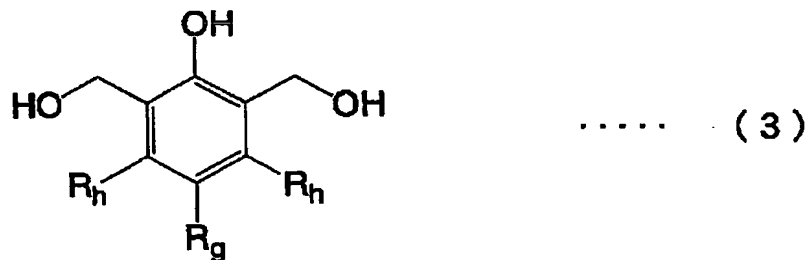


(式中、 R_d は炭素数1～18のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子、炭素数7～14のアラルキル基およびアリール基からなる群から選ばれた基であり、 R_e は水素、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、およびハロゲン原子からなる群から選ばれた基であり、 R_e は互いに同一でも異なってもよく、 R_f は水素、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～18のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数7～14のアラルキル基およびアリール基からなる群から選ばれた基であり、 R_f は互いに同一でも異なってもよく、左右各々のベンゼン環に置換したOH基のオルト位のうち少なくとも1ヶ所は水素であり、 m は1～4の整数を表わす。)

【請求項 3】

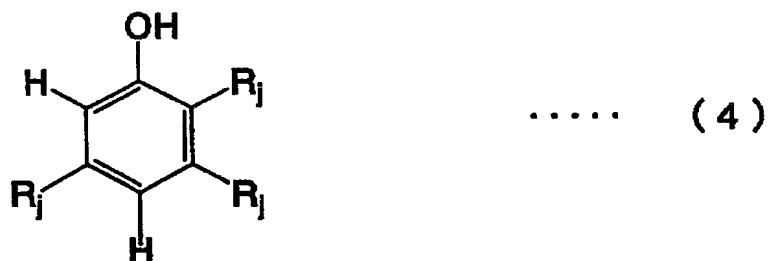
下記一般式 (3) で示される p -置換フェノール誘導体と、下記一般式 (4) で示されるフェノール性化合物とを縮合して得られる下記一般式 (5) で示される少なくとも2種以上の化合物の混合物であり、且つその時得られる他の縮合物の含有率が50wt%以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の記録材料用顕色剤組成物。

【化3】



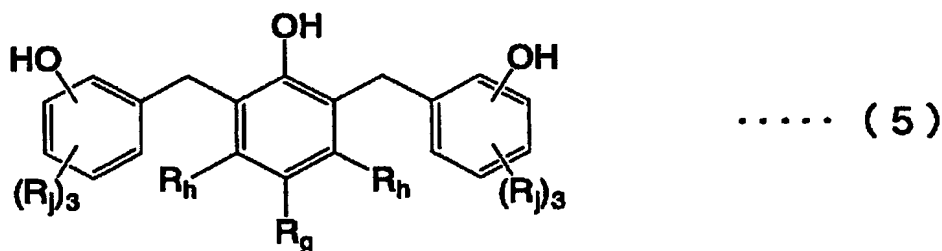
(式中、 R_g は炭素数1～18のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子、炭素数7～14のアラルキル基およびアリール基からなる群から選ばれた基であり、 R_h は水素、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、およびハロゲン原子からなる群から選ばれた基であり、 R_h は互いに同一でも異なってもよい。)

【化4】



(式中、 R_j は水素、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～18のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数7～14のアラルキル基およびアリール基からなる群から選ばれた基であり、 R_j は互いに同一でも異なってもよい。)

【化5】



(式中、 R_g , R_h , R_j は前記と同じであり、左右のベンゼン環に結合したOH基は、中央のベンゼン環との連結基であるメチレン基に対しオルト位またはパラ位である。)

【請求項4】

式(1)中の R_e がすべて水素であることを特徴とする請求項1に記載の記録材料用顕色剤組成物。

【請求項5】

式(2)中の R_f がすべて水素であることを特徴とする請求項2に記載の記録材料用顕色剤組成物。

【請求項6】

式(4)および(5)中の R_j がすべて水素であることを特徴とする請求項3に記載の記録材料用顕色剤組成物。

【請求項7】

ロイコ染料を発色させ得る他の顕色剤を含有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の記録材料用顕色剤組成物。

【請求項 8】

ロイコ染料と請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の顕色剤組成物を含有することを特徴とする記録材料用発色剤組成物。

【請求項 9】

さらに増感剤を含有する請求項 8 に記載の記録材料用発色剤組成物。

【請求項 1 0】

請求項 8 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の発色剤組成物を支持体上に設けてなる記録材料。

【請求項 1 1】

記録材料が感熱記録材料であることを特徴とする請求項 1 0 に記載の感熱記録材料。

【書類名】明細書

【発明の名称】記録材料用顕色剤組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、調製が容易で且つ高性能の記録材料用顕色剤に関する。また、本発明は、前記顕色剤を用いた発色剤およびそれを用いた記録材料に関する。本発明の発色剤は、例えば、熱、圧力などの記録エネルギーを用いた記録材料の発色剤として有用で、高感度で且つ地肌かぶりが少なく、画像保存性にも優れた顕色剤を含有する発色剤、およびそれを用いた記録材料、特に感熱記録材料に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、熱、圧力などの記録エネルギーを用いた化学的発色システムは数多く知られている。その中で、通常、無色又は淡色のロイコ染料およびロイコ染料と接触して発色する顕色剤との2成分発色系からなる発色システムは古くから知られており、広く記録材料に応用されている。例えば圧力エネルギーを用いた感圧記録材料や、熱エネルギーを用いた感熱記録材料、光エネルギーを用いた感光記録材料等がある。

これまで普通紙感覚で極く一般的に用いられてきているものに、圧力エネルギーを用いた感圧記録材料がある。感圧記録材料は一般に、ロイコ染料を適当な溶媒に溶解し、数ミクロンに乳化した後、マイクロカプセル化を行うことにより得られる。このマイクロカプセルを支持体上に塗布してなる上用紙と顕色剤を含む顕色剤層を他の支持体上に塗布してなる下用紙等を、マイクロカプセル塗布面と顕色剤塗布面とが対向するように重ね合わせ、筆圧又は打圧等を加えるとマイクロカプセルが破壊し、ロイコ染料を含む内包物が放出され、このロイコ染料が顕色剤層に転移して顕色剤と接触し、発色反応が生じて画像が記録される。

【0003】

また近年、各種情報機器において、熱エネルギーによって記録を行う感熱記録方式が多く採用されている。感熱記録方式に使用される感熱記録材料は、白色度が高い、外観、感熱が普通紙に近い、発色感度等の記録適性が良い等、多くの優れた特性を備えており、また感熱記録方式は、装置が小型で、メンテナンスが不要であり、騒音の発生がないことなどの利点があり、計測用記録計、ファクシミリ、プリンター、コンピューターの端末機、ラベル、乗車券等の自動券売機など広範囲の分野に用途を拡大してきた。

感熱記録方式は、主に2種の感熱剤成分から成る発色剤を含有する発色層を支持体上に設けてなる記録材料を用い、これに記録エネルギーとして熱を感熱ヘッド、ホットスタンブ、レーザー光等により加えることにより、記録材料上で感熱剤成分を相互に接触させ、発色記録する方法である。発色剤としては、無色又は淡色のロイコ染料とフェノール性化合物のような酸性顕色剤を用いるものが多く、これらを用いた記録材料としては例えば、クリスタルバイオレットラクトンと2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA:BPA)を感熱発色剤とする感熱紙等が挙げられる(例えば特許文献1参照)。

【0004】

これらの記録方式に用いられるロイコ染料及び顕色剤としては、それぞれ主に電子供与性化合物及び電子受容性化合物が用いられ、これらは互いに接触する前は白色に近い外観を呈するが、接触することにより瞬間的に濃度が高く且つ赤色、橙色、黄色、緑色、青色、黒色等、各種の発色色相を得ることができ等々の優れた特性を有する。しかしながらその反面、得られた発色画像は経時的に消失したり、また、比較的短期間の日光暴露で退色したり、さらには消失したりするなど、発色画像の保存安定性に劣るためにその改良が強く望まれている。

近年特に、記録装置の多様化、中でも装置の小型化や高速化に伴い、低エネルギーでの発色性(感度)と記録品質の保存安定性が要望されている。低エネルギーでの発色性を高めるために通常、感熱記録材料の熱応答性を良くすると、非加熱部においても発色する地

肌かぶりという現象が生じ問題となる。従来から熱応答性を損なうことなく地肌かぶりや記録像の保存安定性を向上させるための方法が提案されてきている。このようなものとしてBPAは、優れた熱応答性と地肌かぶり性を有し且つ安価であることから、これまで記録像の保存安定性がそれほど求められない汎用の感熱紙用顕色剤として広く長期に亘って実用に供されてきた。しかし、近年内分泌かく乱物質として環境安全上の問題から、他の顕色剤への検討が進んでいる。

【0005】

一方、従来フェノール化合物とアルデヒドとの縮合重合物を顕色剤として用いる技術が、主に感圧記録材料において検討されてきた(特許文献2参照)。この顕色剤を感熱記録材料として用いた場合、一般に記録像の保存安定性は優れるものの感度が不十分であるという問題があった。そこでこれを解決するために、フェノール化合物と併用し感度を高める種々の検討がなされてきた。例えば、フェノール化合物とアルデヒドとの縮合重合体に単量体フェノールを併用する感熱記録方法が開示されている(特許文献3参照)。該感熱記録方法は、顕色剤としてフェノール化合物とアルデヒドの縮合重合体に置換フェノール単量体を併用することで、共融点はその成分の何れよりも低くなり熱応答性が向上出来るというものであるが、実用上感度が不十分であり、更に他の顕色剤と併用し感度の向上を行うと地肌かぶりが発生するという問題がある。

【0006】

一方、フェノール化合物とアルデヒドとの縮合重合物の縮合度を制御することで高感度化を図る方法として、フェノール化合物2分子をホルムアルデヒド1分子で縮合して得られる2, 2'-メチレンジフェノール化合物(2核体)の1種または2種以上を顕色剤として含有することを特徴とする感熱シートが開示されている(特許文献4参照)。しかし、該感熱シートの熱応答性は比較的良好だが、記録像の保存安定性が不良であり、また地肌かぶりに問題があり実用には至っていない。これに対し記録像の保存安定性を改良する目的で、前記2核体を主成分とし、これに3~5核体のうち少なくとも1種を含む組成物から成る感熱記録材料用顕色剤が開示されている(特許文献5参照)。しかしこのものは、記録像の保存安定性が実用上満足できるレベルになるまで多核体を用いると逆に感度が低下し、現在当業界で求められているBPA同等の感度を発現することは不可能である。

【0007】

この他、顕色剤用途ではないが特定のフェノール3核体を製造する方法や(特許文献6参照)、この方法によって得ることができるフェノール3核体を顕色剤として用いる試みがある(特許文献7参照)。しかし、ここで用いられているフェノール3核体は一般に融点が200℃以上と高い上に、フェノールの水酸基に対し全てo一位で縮合した構造を有することから、発色の主たる役割を果たす水酸基が隣接する結合基の立体的な影響を受け、発色感度および記録像の保存安定性が不十分となり、本発明の目的であるBPAと同等の感度と記録像の保存安定性を発現するのは困難である。

そこで、このような3核体を二種以上混合することにより共融点を150~200℃と低下させ、感度を向上させる試みもあるが(特許文献8参照)、p-置換フェノール同士をすべてo一位で結合した3核体構造からなる組成物は、前記の理由から十分な感度と記録像の保存安定性は得られない。この他、p-置換フェノールの両オルト位にメチレン基を介しアルキルフェノールを各々p一位で結合した新規な3核体構造も提案されているが(特許文献9参照)、左右のベンゼン環上にあるOH基のオルト位すべてがメチル基で置換されているため、やはり十分な感度と記録像の保存安定性は得られない。

【0008】

【特許文献1】 米国特許第3539375号明細書

【特許文献2】 特公昭42-020144号公報

【特許文献3】 特開昭48-058842号公報

【特許文献4】 特許第1712000号公報

【特許文献5】 国際公開第02/098674号パンフレット

【特許文献6】特公平05-069127号公報

【特許文献7】特開平06-115255号広報

【特許文献8】特開2001-96926号公報

【特許文献9】特開平08-093886号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、高感度であると共に記録像の保存安定性にも優れ、また地肌かぶりも少ないBPAと同等の性能を有し、且つ調製が容易である顕色剤、およびそれを用いてなる発色剤、ならびにそれを用いた記録材料、特に感熱記録材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

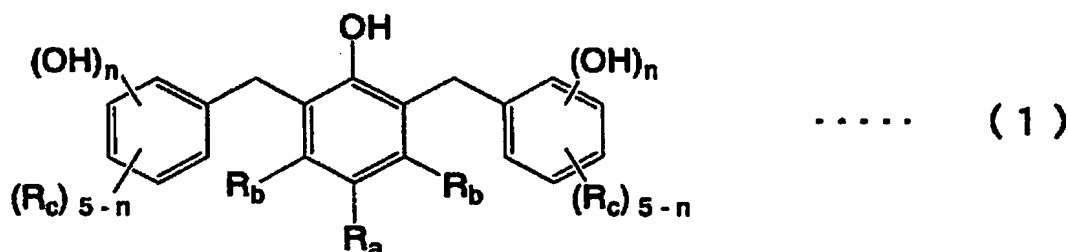
【0010】

本発明者等は、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の構造を有するフェノール性化合物を含有する組成物を記録材料用顕色剤として用いることにより上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0011】

すなわち、本発明は下記一般式(1)で示される化合物を含有する記録材料用顕色剤組成物、

【化1】

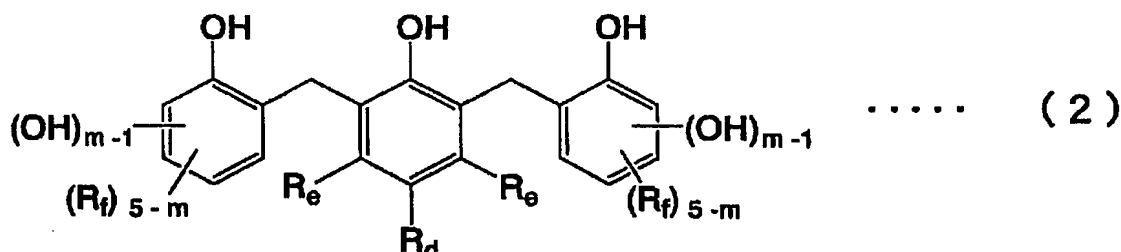


(式中、 R_a は炭素数1～18のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子、炭素数7～14のアラルキル基およびアリール基からなる群から選ばれた基であり、 R_b は水素、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、およびハロゲン原子からなる群から選ばれた基であり、 R_b は互いに同一でも異なってもよく、 R_c は水素、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～18のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数7～14のアラルキル基およびアリール基からなる群から選ばれた基であり、 R_c は互いに同一でも異なってもよく、左右各々のベンゼン環に置換したOH基のオルト位のうち少なくとも1ヶ所は水素である。また、 n は1～4の整数を表し、左右各々のベンゼン環に置換したOH基が中央のベンゼン環との連結基であるメチレン基に対し共にオルト位に位置することはない。)

【0012】

さらには前記組成物に下記一般式(2)で示される化合物を含有する記録材料用顕色剤組成物、

【化2】

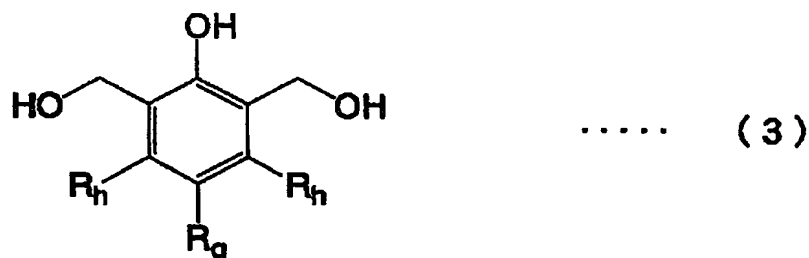


(式中、 R_d は炭素数1～18のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子、炭素数7～14のアラルキル基およびアリール基からなる群から選ばれた基であり、 R_e は水素、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、およびハロゲン原子からなる群から選ばれた基であり、 R_e は互いに同一でも異なってもよく、 R_f は水素、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～18のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数7～14のアラルキル基およびアリール基からなる群から選ばれた基であり、 R_f は互いに同一でも異なってもよく、左右各々のベンゼン環に置換したOH基のオルト位のうち少なくとも1ヶ所は水素であり、 m は1～4の整数を表わす。)

【0013】

特に下記一般式(3)で示されるp-置換フェノール誘導体と、下記一般式(4)で示されるフェノール性化合物とを縮合して得られる下記一般式(5)で示される少なくとも2種以上の化合物の混合物であり、且つその時得られる他の縮合物の含有率が50wt%以下であることを特徴とする記録材料用顕色剤組成物を提供するものである。

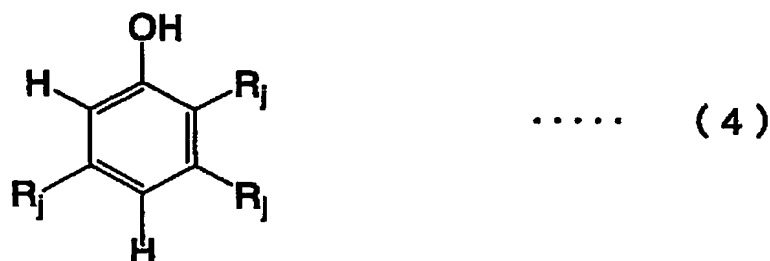
【化3】



(式中、 R_g は炭素数1～18のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子、炭素数7～14のアラルキル基およびアリール基からなる群から選ばれた基であり、 R_h は水素、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、およびハロゲン原子からなる群から選ばれた基であり、 R_h は互いに同一でも異なってもよい。)

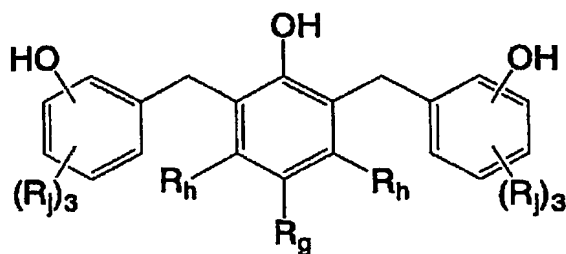
【0014】

【化4】



(式中、 R_j は水素、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～18のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数7～14のアラルキル基およびアリール基からなる群から選ばれた基であり、 R_j は互いに同一でも異なってもよい。)

【化5】



..... (5)

(式中、 R_g , R_h , R_j は前記と同じであり、左右のベンゼン環に結合したOH基は、中央のベンゼン環との連結基であるメチレン基に対しオルト位またはパラ位である。)

また、前記組成物にロイコ染料を発色させ得る他の顕色剤を含有することを特徴とする記録材料用顕色剤組成物、ロイコ染料と該顕色剤組成物を含有することを特徴とする記録材料用発色剤組成物、該発色剤組成物中に増感剤を含むことを特徴とする記録材料用発色剤組成物および該発色剤組成物を含有する発色層を支持体上に設けてなる記録材料、さらには該記録材料が感熱記録材料をも提供するものである。

【発明の効果】

【0015】

本発明の顕色剤およびそれを用いた感熱記録材料によれば、従来困難であった高感度で且つ画像保存性に優れ、さらに地肌かぶりが少ない感熱記録材料を低コストで得ることが可能となることから、BPAに代わる感熱記録材料を提供することができ、産業上の利用価値は甚だ大きいものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明について、以下に具体的に説明する。

本発明の記録材料用顕色剤組成物は、前記一般式(1)で示されるように、中央部p-置換フェノールのOH基の両オルト位でメチレン基を介してフェノール性化合物が結合した構造の化合物であるが、そのうち左右各々のベンゼン環上にあるOH基が前記メチレン基に対し共にオルト位にある構造の化合物を除いたものであり、且つ左右のベンゼン環に置換したOH基のオルト位の少なくとも一方が無置換であることを特徴とした化合物を含有するというものである。

このようなものとしては、一般式(1)中の R_a が炭素数1~18のアルキル基、炭素数5~10のシクロアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ハロゲン原子、炭素数7~14のアラルキル基およびアリール基からなる群から選ばれた基であり、好ましくはエチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ドデシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、 α -メチルベンジル基、 α , α' -ジメチルベンジル基であり、さらに好ましくはn-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、 α -メチルベンジル基、 α , α' -ジメチルベンジル基である。

【0017】

R_b は水素、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、およびハロゲン原子からなる群から選ばれた基であり、このうち好ましくは水素またはメチル基であり、 R_b は互いに同一でも異なってもよい。 R_c は水素、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1~18のアルキル基、炭素数5~10のシクロアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、炭素数7~14のアラルキル基およびアリール基からなる群から選ばれた基であり、好ましくは水素、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ドデシル基、シクロヘキシル基、フェニル基であり、 R_c は互いに同一でも異なってもよく、このうち特に好ましくは R_c すべてが水素の場合である。また、nは1~4の整数であり左右各々のベンゼン環に置換したOH基の数を表すが、一般にOH基の数が多くなると水溶性が高くなり、ロイコ染料と水分散媒中

で混ぜ発色剤組成物とした段階で着色が起きる、あるいは耐湿試験で地肌がかぶるという問題が起こり易くなるため、好ましくは $n=1$ または 2 である。

【0018】

本発明において、左右各々のベンゼン環に置換したOH基のオルト位のうち少なくとも1ヶ所は水素であることが重要である。これは、OH基がロイコ染料と相互作用し発色する際、オルト位に置換基があるとこの相互作用が妨げられ、十分な感度および記録像の保存性が得られなくなるためである。この点から、発色性能に関与する左右各々のベンゼン環上にあるOH基が、メチレン基に対し共にオルト位にある化合物のみを記録材料用顕色剤組成物として用いることは本発明の趣旨ではないが、該化合物も包含される一般式(2)で示される化合物を前記一般式(1)に併用することができる。

このような化合物としては、式中の R_d が炭素数1~18のアルキル基、炭素数5~10のシクロアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ハロゲン原子、炭素数7~14のアラルキル基およびアリール基からなる群から選ばれた基であり、このうち好ましくは、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、sec-ブチル基、 t -ブチル基、ドデシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、 α -メチルベンジル基、 α , α' -ジメチルベンジル基であり、さらに好ましくは n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、sec-ブチル基、 t -ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、 α -メチルベンジル基、 α , α' -ジメチルベンジル基である。 R_e は水素、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、およびハロゲン原子からなる群から選ばれた基であり、このうち好ましくは水素またはメチル基であり、 R_e は互いに同一でも異なってもよい。

【0019】

R_f は水素、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1~18のアルキル基、炭素数5~10のシクロアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、炭素数7~14のアラルキル基およびアリール基からなる群から選ばれた基であり、このうち好ましくは水素、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、sec-ブチル基、 t -ブチル基、ドデシル基、シクロヘキシル基、フェニル基であり、 R_f は互いに同一でも異なってもよい。また、 m は1~4の整数を表わし、好ましくは1または2であり、前述と同様に左右各々のベンゼン環に置換したOH基のオルト位のうち少なくとも1ヶ所は水素である。なお、一般式(2)で示される化合物のうち、 $m=1$ で表される化合物を一般式(1)で示される化合物と併用する場合、その含有率は30wt%以下が好ましく、さらに好ましくは20wt%以下である。

【0020】

一般式(1)または(2)で示される化合物は、特定の2種類以上のフェノール性化合物をメチレン基で結合させた構造を有しており、本化合物が得られる方法であればその調製方法に特に制限はない。一般には、各々のフェノール性化合物をホルムアルデヒドにより縮合する方法が簡便であるが、本発明の化合物のように異種フェノールからなる3核体を得ようとするとは多数の縮合物の混合物となり、目的の化合物を効率良く得ることは困難である。そこで、一般式(3)で示される p -置換フェノール誘導体と一般式(4)で示されるフェノール性化合物との縮合により、一般式(5)で示される少なくとも2種以上の化合物からなる混合物を得、さらにその時得られる他の縮合物の含有率が50wt%以下であるものを用いると、本発明の目的の記録材料用顕色剤組成物としては特に優れた特性が得られることを見出した。

ここで一般式(3)で示される p -置換フェノール誘導体は、対応する p -置換フェノールをジヒドロキシメチル化したものであり、式中 R_g が炭素数1~18のアルキル基、炭素数5~10のシクロアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ハロゲン原子、炭素数7~14のアラルキル基およびアリール基からなる群から選ばれた基であり、好ましくはエチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、sec-ブチル基、 t -ブチル基、ドデシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、 α -メチルベンジル基、 α , α' -ジメチルベンジル基であり、さらに好ましくは n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブ

チル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、 α -メチルベンジル基、 α 、 α' -ジメチルベンジル基である。

【0021】

また R_h は、水素、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、およびハロゲン原子からなる群から選ばれた基であり、このうち好ましくは水素またはメチル基であり、 R_h は互いに同一でも異なってもよい。このようなものとしては例えば、2, 6-ジヒドロキシメチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジヒドロキシメチル-4-エチルフェノール、2, 6-ジヒドロキシメチル-4-n-プロピルフェノール、2, 6-ジヒドロキシメチル-4-イソプロピルフェノール、2, 6-ジヒドロキシメチル-4-t-ブチルフェノール、2, 6-ジヒドロキシメチル-4-sec-ブチルフェノール、2, 6-ジヒドロキシメチル-4-ドデシルフェノール、2, 6-ジヒドロキシメチル-3, 4, 5-トリメチルフェノール、2, 6-ジヒドロキシメチル-4-シクロヘキシルフェノール、2, 6-ジヒドロキシメチル-4-メトキシフェノール、2, 6-ジヒドロキシメチル-4-ブトキシフェノール、2, 6-ジヒドロキシメチル-4-t-アミルフェノール、2, 6-ジヒドロキシメチル-4-フェニルフェノール、2, 6-ジヒドロキシメチル-4-(α -メチルベンジル)フェノール、2, 6-ジヒドロキシメチル-3-メチル-4-イソプロピルフェノール、2, 6-ジヒドロキシメチル-4-(α 、 α' -ジメチルベンジル)フェノール等が挙げられる。これらのp-置換フェノールのジヒドロキシメチル化体は、通常の方法により製造することができ、例えば、p-置換フェノールとホルムアルデヒドとを水および塩基性触媒の存在下で反応させ、この反応生成物を酸で中和あるいは酸性にすることにより得ることができる。

【0022】

一方、上記p-置換フェノール誘導体と縮合させるフェノール性化合物は、一般式(4)の式中 R_j が水素、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1~18のアルキル基、炭素数5~10のシクロアルキル基、炭素数7~14のアラルキル基およびアリール基からなる群から選ばれた基であり、 R_j はそれぞれ同一でも異なってもよい。このようなものとして例えば、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、2-エチルフェノール、3-エチルフェノール、2-イソプロピルフェノール、3-イソプロピルフェノール、2-sec-ブチルフェノール、2-tert-ブチルフェノール、3-tert-ブチルフェノール、2-フェニルフェノール、3-フェニルフェノール、2-クロロフェノール、3-クロロフェノール、2-プロモフェノール、3-プロモフェノール、2-シアノフェノール、3-シアノフェノール、2, 3-ジメチルフェノール、カテコール、レゾルシン等を挙げることができる。このうち得られる顕色剤の性能の点から、好ましくは3-位及び/又は5-位にのみ置換基を有するフェノールや R_j が共に水素である無置換のフェノールである。また、2つの水酸基を有するカテコール、レゾルシンも感度的には有効であるが、水溶性が高くなる分p-置換フェノールの置換基の選定が重要となる。これらのうち、性能上および安価で入手が容易であることから、特に無置換のフェノールが好ましい。

【0023】

前記p-置換フェノール誘導体と無置換のオルトおよびパラ位を有するフェノール性化合物を、適当な酸触媒の存在下に加熱反応することで両者の縮合が起こり、一般式(5)で示される構造を有する化合物の混合物が得られる。式中、 R_g 、 R_h 、 R_j は前記と同じであり、左右のベンゼン環に結合した、式(4)で表したOH基は、連結基であるメチレン基に対しオルト位またはパラ位となるため、その結果通常得られる化合物は、オルト-オルト体、オルト-パラ体、パラ-パラ体3種類の化合物の混合物である。このうちオルト-オルト体は、OH基のオルト位に中央のベンゼン環がメチレン基を介して存在するため、発色性能ならびに記録像保存性能において不利となることから、得られる混合物中のオルト-オルト体の含有率は30wt%以下が好ましく、更に好ましくは20wt%以下である。

【0024】

本発明においては、上記により得られる生成物が2種類以上の化合物の混合物であることが重要である。これは前述したように、通常このようにして得られる1種類の化合物の融点は200℃以上であり、顕色剤として用いるには共融点を低下させ得る適当な他の顕色剤や増感剤等と混合して用いる必要がある。また、従来技術に示したように、類似した構造の高融点化合物を一旦別々に合成した後これらを混合して用いることが提案されているが、本発明の場合、得られた生成物は置換基の位置が異なるだけの異性体であることから、容易に共融点を低下させることが可能となり、得られた化合物の混合物をそのまま顕色剤として用いることができるという利点を有する。

本発明の顕色剤組成物中における、上記反応により副生する他の縮合物の含有率は50wt%以下であり、好ましくは30wt%以下、さらに好ましくは20wt%以下である。これより多い場合、顕色剤の溶融開始温度ならびに融点の低下が起こり、耐熱性が低下し、地肌かぶりが生じ易くなる等の問題が発生する。なお、ここで副生する他の縮合物とは、一般式(5)で示される目的の化合物にさらに一般式(3)で示される化合物が反応して生成する高分子量成分や、一般式(3)の調製の過程で含まれるジヒドロキシメチル体の2~3量化したものやモノヒドロキシメチル体と一般式(4)との縮合により得られる成分である。

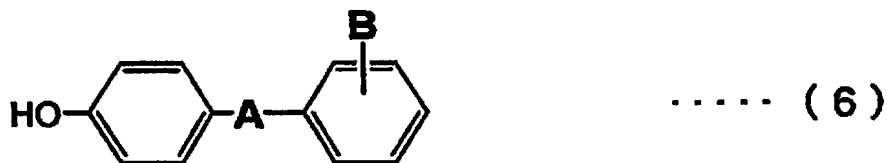
【0025】

本発明の顕色剤組成物は、前記特許文献6に示される従来公知の方法に準じて合成することが可能であるが、上記のように副生する他の縮合物の含有率を50wt%以内、好ましくは30wt%以内、さらに好ましくは20wt%以内に制御するため、p-置換フェノール誘導体に対し用いるフェノール性化合物の過剰量を10倍モル以上、好ましくは20倍モル以上とするか、もしくはフェノール性化合物中にp-置換フェノール誘導体を逐次に添加する等の方法を取る必要がある。また、生成物中に副生する他の縮合物が50wt%以上混入した場合、生成物を一旦良溶媒に溶解した後、貧溶媒中に加え再沈させる、あるいは他の縮合物が溶解する溶媒で生成物を洗浄する等の方法を取ることも可能である。

【0026】

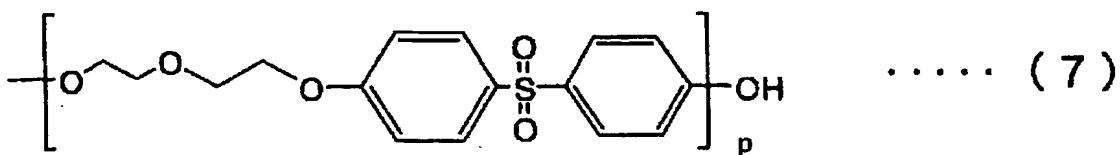
本発明において、併用可能なロイコ染料を発色させ得る他の顕色剤としては、下記一般式(6)で示されるフェノール化合物誘導体、ヒドロキシ安息香酸誘導体、サリチル酸誘導体、スルホニルウレア化合物およびウレアウレタン化合物等があり、以下それぞれの具体的な化合物を示すが、これらに限定されるものではない。

【化6】



(式中、ベンゼン環に結合している水素原子は水酸基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、フェニル基、置換フェニル基により置換されてもよく、Aは、 $-CR^1R^2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-NHCONH-$ 、 $-NHCOO-$ 、 $-CH(COOR^3)-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-OCH_2CH_2O-$ 、およびシクロヘキシリデン基から選ばれた1つであり、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ水素、アルキル基、フェニル基を表わし、Bは、水酸基、アルコキシ基、または下記式(7)

【化7】



で示される基から選ばれた1つであり、pは1～7である。)

【0027】

一般式(6)で示される化合物としては、例えば、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(ヒドロキシフェニル)ヘプタン、4, 4'-(1, 3-ジメチル-4-ブチリデン)ビスフェノール、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジル、4, 4'-(1, 3-ジメチル-4-ブチリデン)ビスフェノール、2, 4-ジヒドロキシ-2'-メトキシ-ベンズアニリド、n-ブチル-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アセテート、1-(4-カルボキシ-3-ヒドロキシフェノキシ)-2-(4-メトキシフェノキシ)エタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-ヒドロキシフェニル-4'-メチルフェニルスルホン、3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル-4'-メチルフェニルスルホン、3, 4-ジヒドロキシフェニル-4'-メチルフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシフェニル-4'-ベンジルオキシフェニルスルホン、4-イソプロピルフェニル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、ビス(2-メチル-3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、1-(4'-メトキシフェニルオキシ)-2-(3'-ヒドロキシ-4'-カルボキシフェニルオキシ)エタン、4, 4'-[オキシビス(エチレンオキシ-p-フェニレンスルホン)]ジフェノールを主成分とする日本曹達株式会社製顕色剤D-90等が挙げられる。

【0028】

ヒドロキシ安息香酸誘導体としては、4-ヒドロキシ安息香酸メチル、4-ヒドロキシ安息香酸エチル、4-ヒドロキシ安息香酸ブチル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸(4'-クロロベンジル)、1, 2-ビス(4'-ヒドロキシ安息香酸)エチル、1, 5-ビス(4'-ヒドロキシ安息香酸)ペンチル、1, 6-ビス(4'-ヒドロキシ安息香酸)ヘキシル等が挙げられる。またサリチル酸誘導体としては、4-n-オクチルオキシサリチル酸、4-n-ブチルオキシサリチル酸、4-n-ペンチルオキシサリチル酸、3-n-ドデシルオキシサリチル酸、3-n-オクタノイルオキシサリチル酸、4-オクチルオキシカルボニルアミノサリチル酸、4-n-オクタノイルオキシカルボニルアミノサリチル酸等およびそれらの金属塩が挙げられる。

【0029】

スルホニルウレア化合物としては、4, 4'-ビス(p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン、4, 4'-ビス(p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルスルフィド、4, 4'-ビス(p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルエーテル、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-フェニルウレア等のアリールスルホニルアミノウレイド基を1個以上含有する化合物も挙げられる。また、ウレアウレタン化合物としては、国際公開第00/14058号パンフレット、特開2002-332271号公報に規定されるものであり、例えば、旭化成株式会社製顕色剤UU等が挙げられる。なお、これらの顕色剤は必要に応じて二種類以上を併用することができる。

また、これらの顕色剤は、一般に感度と記録像の保存安定性を両立するものが少なく、両立するものは価格が高く経済性に劣るという欠点を有しているが、これを本発明の顕色

剤に混合、併用することにより、感度、記録像の保存安定性、地肌かぶり、経済性において実用上満足し得る性能を発現することが可能となる。本発明に係るロイコ染料は、既に感圧記録材料や感熱記録材料に用いられる発色剤として公知の化合物であり、特に限定されるものではないが、トリアリールメタン系ロイコ染料、フルオラン系ロイコ染料、フルオレン系ロイコ染料、ジフェニルメタン系ロイコ染料など、通常、無色または淡色のロイコ染料が好ましい。

【0030】

以下に代表的なロイコ染料を例示する。

(1) トリアリールメタン系化合物

3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) -6-ジメチルアミノフタリド (クリスタルバイオレットラクトン)、3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1, 2-ジメチルインドール-3-イル) フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル) フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-フェニルインドール-3-イル) フタリド、3, 3-ビス (1, 2-ジメチルインドール-3-イル) -5-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス (1, 2-ジメチルインドール-3-イル) -6-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス (9-エチルカルバゾール-3-イル) -5-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス (2-フェニルインドール-3-イル) -5-ジメチルアミノフタリド、3-p-ジメチルアミノフェニル-3-(1-メチルピロール-2-イル) -6-ジメチルアミノフタリド等。

(2) ジフェニルメタン系化合物

4, 4-ビス-ジメチルアミノフェニルベンズヒドリルベンジルエーテル、N-ハロフェニルロイコオーラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオーラミン等。

【0031】

(3) キサンテン系化合物

ローダミンBアニリノラクタム、ローダミンB-p-クロロアニリノラクタム、3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メチル-フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-フェニルフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-p-メチルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-m-メチルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(3, 4-ジクロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o, p-ジメチルアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2, 6-キシリジノ)フルオラン、3-(N-エチル-N-イソブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-エトキシプロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-フェネチルフルオラン、

【0032】

3-ジエチルアミノ-7-(o-フルオロ)アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-トリフルオロメチルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(4-ニトロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(p-n-ブチルアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-n-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロ

ロロ-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-エトキシエチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-ベンゾ [a] フルオラン、3-ジエチルアミノ-ベンゾ [c] フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-ベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジ (p-メチルベンジル) アミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-ジフェニルメチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジナフチルメチルアミノフルオラン、

【0033】

10-ジエチルアミノ-4-ジメチルアミノベンゾ [a] フルオラン、3-ジエチルアミノ-7, 8-ベンゾフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7- (m-トリクロロアニリノ) フルオラン、3-ジエチルアミノ-7- (o-クロロアニリノ) フルオラン、3-ジブチルアミノ-7- (o-クロロアニリノ) フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7- (2', 4'-ジメチルアニリノ) フルオラン、3- (N, N-ジエチルアミノ) -5-メチル-7- (N, N-ジベンジルアミノ) フルオラン、3-モルホリノ-7- (N-プロピルトリフルオロメチルアニリノ) フルオラン、3-ピロリジノ-7-トリフルオロメチルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロロ-7- (N-ベンジル-トリフルオロメチルアニリノ) フルオラン、3-ピロリジノ-7- (ジ-p-クロロフェニル) メチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロロ-7- (α-フェニルエチルアミノ) フルオラン、3- (N-エチル-N-p-トルイジノ) -7- (α-フェニルエチルアミノ) フルオラン、3-ジエチルアミノ-7- (o-メトキシカルボニルフェニルエチル) フルオラン、3-ジエチルアミノ-5-メチル-7- (α-フェニルエチルアミノ) フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ピペリジノアミノフルオラン、2-クロロ-3- (N-メチルトルイジノ) -7- (p-N-ブチルアニリノ) フルオラン、3- (N-エチル-N-シクロヘキシルアミノ) -5, 6-ベンゾ-7-α-ナフチルアミノ-4'-プロモフルオラン、

【0034】

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-メシチジノ-4', 5'-ベンゾフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-フルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-p-メチルアニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7- (o, p-ジメチルアニリノ) フルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7- (m-トリフルオロメチルアニリノ) フルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7- (o-クロロアニリノ) フルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7- (p-クロロアニリノ) フルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7- (o-フルオロアニリノ) フルオラン、3-ジブチルアミノ-7- (o-フルオロアニリノ) フルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7- (p-n-ブチルアニリノ) フルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-n-オクチルアミノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン、

【0035】

3-ジブチルアミノ-6-エトキシエチル-7-アニリノフルオラン、3-ジn-ペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジn-ペンチルアミノ-6-メチル-7- (o, p-ジメチルアニリノ) フルオラン、3-ジn-ペンチルアミノ-6-メチル-7- (m-トリフルオロメチルアニリノ) フルオラン、3-ジn-ペンチルアミノ-6-メチル-7- (o-クロロアニリノ) フルオラン、3-ジn-ペンチルアミノ-6-メチル-7- (p-クロロアニリノ) フルオラン、3-ジn-ペンチルアミノ-6-メチル-7- (o-フルオロアニリノ) フルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロフルオラン、3-ジメチルアミノ-5, 7-ジメチルフルオラン、3- (N-メチル-N-イソアミルアミノ) -6-メチル-7-アニリノフルオラン、3- (N-メチル-N-n-プロピルアミノ) -6-メチル-7-アニリノフルオ

ラン、3-(N-メチル-N-アミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N,N-ジ-n-アミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-i s o-プロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-n-プロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-i s o-プロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン

【0036】

3-(N-エチル-N-n-ブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-i s o-ブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-n-ヘキシルアミノ)-6-メチル-7-p-メチルアニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-n-ヘキシルアミノ)-6-メチル-7-(o, p-ジメチルアニリノ)フルオラン、3-(N-エチル-N-n-ヘキシルアミノ)-6-メチル-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-(N-エチル-N-n-ヘキシルアミノ)-6-メチル-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、3-(N-エチル-N-i s o-アミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-i s o-アミルアミノ)-6-クロロ-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-3-メチルブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-p-トルイジノ)-6-メチル-7-(p-メチルアニリノ)フルオラン、3-(N-エチル-N-p-トルイジノ)-6-メチル-7-(o, p-ジメチルアニリノ)フルオラン、

【0037】

3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-3-メトキシプロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-3-エトキシプロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、2-(4-オキサヘキシル)-3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、2-(4-オキサヘキシル)-3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、2-(4-オキサヘキシル)-3-ジプロピルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3, 6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン- γ -(2'-ニトロ)アニリノラクタム、3, 6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン- γ -(3'-ニトロ)アニリノラクタム、3, 6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン- γ -(4'-ニトロ)アニリノラクタム、3, 6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン- γ -アニリノラクタム等。

【0038】**(4) チアジン系化合物**

ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー等。

(5) スピロ系化合物

3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3, 3-ジクロロスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-メチルナフト-(3-メトキシベンゾ)スピロピラン、3-プロピルスピロベンゾピラン等。

【0039】

また、3, 6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノフタリド)、3-ジエチルアミノ-6-ジメチルアミノフルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノフタリド)、3, 6-ビス(ジエチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノフタリド)、3-ジブチルアミノ-6-ジメチルアミノフルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノフタリド)、3-ジブチルアミノ-6-ジエチルアミノフルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノフタリド)、3, 6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノフタリド)等。

ー(6'-ジエチルアミノフタリド)、3-ジエチルアミノ-6-ジメチルアミノフルオレン-9-スピロ-3'-ー(6'-ジエチルアミノフタリド)、3-ジブチルアミノ-6-ジメチルアミノフルオレン-9-スピロ-3'-ー(6'-ジエチルアミノフタリド)、3,6-ビス(ジエチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-ー(6'-ジエチルアミノフタリド)、3,6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-ー(6'-ジブチルアミノフタリド)、3-ジブチルアミノ-6-ジエチルアミノフルオレン-9-スピロ-3'-ー(6'-ジエチルアミノフタリド)、3-ジエチルアミノ-6-ジメチルアミノフルオレン-9-スピロ-3'-ー(6'-ジブチルアミノフタリド)、3,3-ビス[2-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-(4-メトキシフェニル)エチニル]-4,5,6,7-テトラクロロフタリド等の近赤外に吸収領域を持つ化合物等が挙げられる。これらの中でも特にトリアリールメタン系ロイコ染料、フルオラン系ロイコ染料、フルオレン系ロイコ染料、ジフェニルメタン系ロイコ染料が感度、記録像の保存安定性の点から好ましい。なお、これらのロイコ染料は必要に応じて二種類以上を併用することができる。

【0040】

本発明の発色剤における顕色剤の使用量については、通常、ロイコ染料100重量部に対して、5~1000重量部用いられ、好ましくは10~500重量部、さらに好ましくは30~300重量部用いられる。顕色剤の量が少ないと発色濃度が低く実用に供することができない。顕色剤の量が多すぎると発色濃度が飽和値に達し、経済的に不利となる。

本発明における増感剤は、本発明の発色剤を感熱記録材料として使用する場合は、その感度を向上させるために発色剤に含有させることができる熱可融性の化合物であり、60℃~180℃の融点を有するものが好ましく、特に80℃~140℃の融点を有するものが好ましい。

例えば、ステアリン酸アミド又はその乳化品、パルミチン酸アミド、ベヘニン酸アミド、N-メチロールステアリン酸アミド、 β -ナフチルベンジルエーテル、N-ステアリルウレア、N,N'-ジステアリルウレア、 β -ナフトエ酸フェニルエステル、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニルエステル、 β -ナフトール(p-メチルベンジル)エーテル、1,4-ジメトキシナフタレン、1-メトキシ-4-ベンジルオキシナフタレン、N-ステアロイルウレア、p-ベンジルピフェニル、1,2-ジフェノキシエタン、1,2-ジ(m-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ジフェノキシメチルベンゼン、1,2-ビス(3,4-ジメチルフェニル)エタン、1-フェノキシ-2-(4-クロロフェノキシ)エタン、1,4-ブタンジオールフェニルエーテル、ジメチルテレフタレート、ジベンジルテレフタレート、メタターフェニル、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ-p-メチルベンジルエステル、シュウ酸ジ(p-クロロベンジル)エステルが挙げられる。

【0041】

さらに、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、ジフェニルスルホン、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン、4,4'-ジクロロジフェニルスルフィド、ジフェニルアミン、2-メチル-4-メトキシジフェニルアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、1-(N-フェニルアミノ)ナフタレン、1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン等が感度を向上させる効果が高く好ましい。

これらのうち、好ましくはジフェニルスルホン、シュウ酸ジ-p-メチルベンジルエステル、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、 β -ナフチルベンジルエーテル、p-ベンジルピフェニル、1,2-ジ(m-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ジフェノキシメチルベンゼン、メタターフェニル、ステアリン酸アミドが用いられる。

前記増感剤は、単独でも、又は二種以上を混合して使用しても良い。また、その使用量は、ロイコ染料100重量部に対して、通常、0~1000重量部用いられ、好ましくは0~500重量部、さらに好ましくは1~300重量部用いられる。増感剤の量が少ないと熱応答性を上げることができない。また逆に、増感剤の量が多すぎると熱応答性が飽和

値に達し、経済的に不利となる。

【0042】

次に、本発明の感熱記録材料の一般的製法を以下に述べる。

本発明の発色剤においては、ロイコ染料と本発明における顕色剤を主要な成分としてそれぞれ使用し、必要に応じて増感剤が併用される。そしてさらに、以下に説明するような滑剤や結合剤、充填剤、分散剤、保存性付与剤等、その他の添加剤を使用して感熱発色層が調製される。

滑剤は、サーマルヘッド摩耗防止、スティッキング防止等の目的で添加されるものであるが、例えば、動植物性ワックス、合成ワックスなどのワックス類や高級脂肪酸およびそれらの金属塩、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸アニリド等、常温で固体であり約70℃以上の融点を有するものである。ワックス類の具体例としては、例えば木ろう、カルナウバろう、シェラック、パラフィン、モンタンろう、酸化パラフィン、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレン等が、高級脂肪酸およびそれらの金属塩の具体例としては、例えばステアリン酸、ベヘン酸およびそれらの金属塩であるステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等が、高級脂肪酸アミドの具体例としては、例えばオレイン酸アミド、N-メチルステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、メチロールベヘン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド等が、高級脂肪酸アニリドとしては、例えばステアリン酸アニリド、リノール酸アニリド等が挙げられる。これら滑剤の使用量は、任意の量を使用することができるが、好ましくはロイコ染料使用量の2倍以下である。

【0043】

本発明で用い得る結合剤の具体例としては、例えば、メチルセルロース、メトキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ナトリウムカルボキシメチルセルロース、セルロース、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、デンプン又はその誘導体、カゼイン、ゼラチン、水溶性イソプレングム、スチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、イソ（又はジイソ）ブチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩等の水溶性のもの或いはポリ酢酸ビニル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル、ポリウレタン、スチレン/ブタジエン共重合体、カルボキシ化スチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/ブタジエン/アクリル酸系共重合体、コロイダルシリカとアクリル樹脂の複合体粒子等の疎水性高分子エマルジョン等が用いられる。

本発明で用い得る充填剤の具体例としては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、シリカ、ホワイトカーボン、タルク、クレイ、アルミナ、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、ポリスチレン樹脂、尿素-ホルマリン樹脂等が挙げられる。充填剤の添加量は、ロイコ染料100重量部に対して、0~1000重量部が用いられ、好ましくは0~500重量部、さらに好ましくは0~300重量部である。

【0044】

本発明で用いることができる分散剤の具体例としては、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、スチレン無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩などの水溶性高分子、縮合ナフタレンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩（例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム）、ジアルキルスルホコハク酸エステルナトリウム、アルキルリン酸塩（例えば、アルキルリン酸ジエタノールアミン、アルキルリン酸カリウム）、特殊カルボン酸型高分子などのアニオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリエチレングリ

コール脂肪酸エステルなどのノニオン系界面活性剤、ジシアンアミドポリアミン、第3級アミン塩、第4級アンモニウム塩などのカチオン系界面活性剤を挙げることができる。これらの中でも特にポリビニルアルコール、カルボン酸変性ポリビニルアルコール、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、スチレンマレイン酸共重合体のアルカリ塩、メチルセルロース、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウムが好ましい。これらは、単独でも混合しても使用できる。

【0045】

本発明に係わる保存性付与剤とは、画像安定化剤、光安定剤、酸化防止剤等の添加剤である。これらの保存性付与剤を本発明の発色剤と組み合わせて用いることによって発色剤の耐光性を向上させることができ、耐光性に優れた記録材料が得られる。本発明において用いる保存性付与剤の好ましい例としての画像安定化剤としては、例えば、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、4, 4'-ブチリデンビス(2-第三ブチル-5-メチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-第三ブチル-5-メチルフェノール)、2, 2'-チオビス(6-第三ブチル-4-メチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(6-第三ブチル-4-メチルフェノール)などのヒンダードフェノール化合物、4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ジグリシジルオキシジフェニルスルホン、1, 4-ジグリシジルオキシベンゼン、ナトリウム-2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)ホスフェート、2-プロパノール誘導体、サリチル酸誘導体などが挙げられ、これらの画像安定化剤は、通常、ロイコ染料100重量部に対して好ましくは5~1000重量部、更に好ましくは10~500重量部が使用される。画像安定化剤が5重量部以上であれば耐光性が良く、発色濃度も高い。また、画像安定化剤が1000重量部より多くても耐光性に与える効果は向上しないばかりか、経済的にも不利である。

【0046】

本発明の発色剤には、さらに蛍光染料を加えることにより白色度が向上する。本発明の発色剤に加えて用いられる蛍光染料としては、各種公知のものが使用でき、スチルベン誘導体、クマリン誘導体、ピラゾリン誘導体、ビススチリルビフェニール誘導体、ナフタルイミド誘導体、ビスベンゾオキサゾリル誘導体などが挙げられ、これらに限定されるものではないが、特にジアミノスチルベンジルスルホン酸誘導体が好ましい。蛍光染料の使用量については、発色剤の全固形量に対して0.01~3重量%存在させるのが好ましく、より好ましくは0.1~2重量%の範囲である。蛍光染料の使用量が3重量%を越えると発色剤が着色することがあり、また0.01重量%より少ないと白色度に対する効果が低下する。

本発明の発色剤は、感熱記録材料、感圧記録材料など種々の記録材料として使用することができるが、特に感熱記録材料として好適である。

【0047】

記録材料が感熱記録材料である場合は、支持体上に加熱発色する感熱記録層を設ける。具体的には、上記の顕色剤、ロイコ染料、熱可融性化合物等を分散液の形にして他の必要な成分とともに支持体上に塗工し感熱記録層とする必要がある。分散液の調製は、これらそれぞれの化合物の1種又は複数種を、前記分散剤を含有する水溶液中でサンドグライNDER等を用い、微粉碎することにより得られる。各分散液の粒子径は、0.1~10 μ m、特に1 μ m前後とすることが好ましい。本発明による顕色性組成物を感熱記録材料において用いる場合、その平均粒子径を0.05 μ m以上、5 μ m以下とすることによって熱応答性が良好で、発色した記録画像の保存安定性が良好な感熱記録材料が得られるが、さらに好ましくは、平均粒子径が0.1 μ m以上、3 μ m以下である。平均粒子径が0.05 μ m未満では、地肌保存性が悪くなる。一方、平均粒子径が5 μ m以上では、感熱記録材料の感度が低下する。

【0048】

特に顕色性組成物を水性媒体中で湿式粉碎する際には、水性媒体の液温は60℃以下で

あることが好ましい。条件によっては顕色性組成物が変性、凝集し、用いた感熱記録材料の地肌かぶりや感度低下が生じるおそれがある。また、顕色性組成物を粉砕する場合、pHが5～10の中性領域で粉砕することが望ましい。粉砕時のpHが5未満では感熱塗液作製時、無機顔料等の分解が生じ、感度が低下するおそれがある。一方、pHが10より大きいと顕色剤が変性し感度が低下することがある。また、顕色性組成物を粉砕する場合、前記増感剤と同時に微粉砕（共粉砕）することによって、各化合物を単独で微粉砕したのち混合する場合に比べ、理由は必ずしも明確ではないが、さらに感熱記録材料の感度が向上し、記録保存安定性が向上する効果が得られる。

【0049】

感熱記録層の支持体としては、紙が主として用いられるが、紙の他に各種織布、不織布、合成樹脂フィルム、ラミネート紙、合成紙、金属箔、又はこれらを組み合わせた複合シートを目的に応じて任意に用いることができる。この支持体の坪量としては、 $40\text{ g/m}^2 \sim 200\text{ g/m}^2$ が望ましく、感熱記録材料として出来るだけ高い平面性が望まれることから表面の平滑性及び平面性の優れるものが望ましいので、そのためマシンカレンダー、ソフトカレンダー及びスーパーカレンダー等で熱及び圧力を加えて表面処理することが好ましい。

また、支持体の表面pHは、3～9であることが好ましく、さらに好ましくはpH5～9であり、さらには、pH6～8であることが特に好ましい。支持体の表面pHが3未満では地肌かぶりが生じる傾向にあり、pH12を越えると顕色剤が変性し、発色濃度が低下する場合がある。

感熱記録層は単一の層で構成されていても複数で構成されていてもよい。例えば、各発色成分を一層ずつに含有させ、多層構造としてもよい。また、この感熱記録層上に、1層又は複数の層からなる保護層を設けてもよいし、支持体と感熱記録層の間に、1層又は複数の層からなる中間層を設けてもよい。この感熱記録層は、各発色成分又はその他の成分を微粉砕して得られる各々の水性分散液とバインダー等を混合し、支持体上に塗布し、乾燥することにより得ることができる。

【0050】

本発明の発色剤は、種々の感熱記録材料として使用することができるが、特に感熱磁気記録材料、感熱記録用ラベル、多色感熱記録材料、レーザーマーキング用感熱記録材料として好適である。感熱記録材料が、感熱磁気記録材料の場合においては、支持体の一方の面に顕色剤を含有する感熱記録層を設け、もう一方の面に磁気記録層を設ける形態が好ましい。感熱磁気記録材料における磁気記録層は例えばバリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、 $\text{Co}-\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等の強磁性体粉を水性エマルジョン樹脂等の水性バインダー中に均一に分散した塗料を支持体上に塗布、乾燥して磁気記録層を形成する。この時、目的に応じてカーボングラファイトの様な帯電防止剤、滑剤としてのワックス、色相調製用の着色顔料、塗膜柔軟剤としてはポリエチレンオキサイド等の各種添加剤を添加してもよい。本発明の感熱磁気記録材料は、乗車券、チケット券、プリペイドカード等の感熱磁気記録材料として好適である。

【0051】

感熱記録材料が、感熱記録用ラベルの場合においては、支持体の一方の面に顕色剤を含有する感熱記録層を設け、もう一方の面に粘着層を設ける形態が好ましい。感熱記録材料の粘着層は、感圧接着剤を主成分としており、感圧接着剤の例としては、合成ゴム系エマルジョン型粘着剤、アクリル系エマルジョン型粘着剤、天然ゴム系溶剤型粘着剤、アクリル系溶剤型粘着剤、シリコン系溶剤型粘着剤があげられるが、アクリル系エマルジョン型粘着剤が特に好ましい。

また、本発明の方法で製造される感熱記録ラベルには、粘着層と支持体の間に必要に応じて裏面層（バックコート層）を設けると、感熱記録ラベルのカール矯正、帯電防止、摩擦係数調製をすることができる。裏面層の塗液成分、塗工方法等は、感熱記録層の形成方法と同様の方法を用いることができる。

【0052】

感熱記録用ラベルを製造する上での塗布順序は特に限定されないが、例えば支持体上に感熱記録層を設けた後に、他の片面上にバックコート層を設け、更に粘着層を設けて作製することが可能であるし、あるいは支持体にバックコート層を設けた後、他の片面上に感熱記録層を設け、更にバックコート層上に粘着層を設けて作製することも可能である。また、バックコート層上に粘着層を設ける方法としては、バックコート層上に直接粘着層液を塗布、乾燥してもよく、あるいはあらかじめ剥離紙に粘着層液を塗布、乾燥したものと、粘着剤層を設ける前の感熱記録材料のバックコート層側を張り合わせてもよい。さらにまた、感熱記録層と支持体との間に、1層又は複数層からなる中間層を設け、熱応答性を向上させることができる。中間層は有機、無機顔料、中空粒子と、水溶性高分子、ラテックス等の水系バインダーを主体としたものであり、感熱記録層と同様の有機、無機顔料と水系バインダーを使用することができる。中間層の形成方法についても特に限定されず、感熱記録層の形成方法と同様の方法を用いることができる。

【0053】

また、感熱記録用ラベルの感熱記録層は、加熱による物質の接触に基づいて発色反応を起こす発色剤と接着剤を主成分として含有し、必要に応じて架橋剤、顔料、増感剤を添加することができる。本用途において、感熱発色層に含まれる接着剤は水溶性樹脂及び水分散性樹脂のいずれも使用可能である。しかし、前記ロイコ染料および顕色性組成物の各分散液と混合したときに混合液が発色したり、凝集したり、あるいは高粘度になったりしないことが必要であり、また形成された感熱記録層皮膜が強靱であること、減感作用がないことが必要である。感熱発色層中の接着剤の配合量は感熱発色層の固形分に対し5～20%が望ましく、5%未満では塗膜強度が低い欠点があるし、20%を越えると感度が低下する問題がある。また感熱発色層の耐水性を向上させるためには、樹脂を硬化させるための架橋剤を使用することができる。

【0054】

感熱記録材料が、多色感熱記録材料の場合においては、支持体の一方の面に少なくとも2層の感熱記録層を設け、該感熱記録層の少なくとも1層に本発明の顕色剤を含有する形態が好ましい。使用する支持体は、ポリオレフィン系樹脂と白色無機顔料を加熱混練した後、ダイから押し出し、縦方向に延伸したものの両面にポリオレフィン系樹脂と白色無機顔料からなるフィルムを片面当たり1～2層積層し、横方向に延伸して半透明化あるいは不透明化して製造される合成紙、及びポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエステル等の熱可塑性樹脂単独又は混合物を加熱混練した後、ダイから押し出し2軸延伸して得られたフィルムや、これらの樹脂に白色無機顔料を混合した後、2軸延伸した不透明フィルムのほか、上質紙、中質紙、ロール紙、再生紙、塗工紙等のパルプ繊維から製造されたもの等が使用できる。パルプ繊維からなる支持体は画像の均一性を良くするため、あらかじめ塗工層を設けた後、感熱層を塗工することが望ましい。

【0055】

多色感熱記録材料の形態の1つとして、支持体の一方の面にそれぞれ発色温度が異なり、かつ異なった色調に発色する2つの感熱記録層を積層して形成し、そのうちの上層の感熱記録層に顕減色剤または可逆性顕色剤を含有し、下層の感熱記録層に本発明の顕色性組成物を含有する多色感熱記録材料を挙げることができる。この中で、上層の感熱記録層に用いる顕減色剤とは、低温加熱時には顕色機能を発現し、高温加熱時には消色機能を発現するもので、顕色機能の役割をもつ酸性基と消色機能の役割をもつ塩基性基を有する両性化合物である。酸性基としてはフェノール性水酸基またはカルボキシル基、塩基性基としてはアミノ基が代表的なものである。塩基性基は官能基として有していても良いが、フェノールカルボン酸化合物とアミン化合物との錯体のように塩化合物の一部として有しているものが好ましい。

【0056】

このような顕減色剤の具体例としては、例えば以下に示すようなものが挙げられる。顕減色剤を構成するフェノールカルボン酸化合物としては、2-ヒドロキシ安息香酸、3-

ヒドロキシ安息香酸、4-ヒドロキシ安息香酸、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、2, 3-ジヒドロキシ安息香酸、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、2, 5-ジヒドロキシ安息香酸、2, 6-ジヒドロキシ安息香酸、没食子酸、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸、3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸等が挙げられる。フェノールカルボン酸化合物と共に塩又は錯塩を形成するアミン化合物としては、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、テトラデシルアミン、ヘプタデシルアミン、ステアリルアミン、ベヘニルアミン、3-メトキシプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。

【0057】

可逆性顕色剤は例えば、炭素数8以上の脂肪族炭化水素基を有するフェノール性化合物又はホスホン酸化合物である。このような可逆性顕色剤の具体例としては、例えば以下に示すようなものが挙げられるが、低温加熱時に顕色機能を発現し、高温加熱時に消色機能を発現するものであれば良く、これに限定されるものではない。4-(オクタデシルチオ)フェノール、4-(ドコシルチオ)フェノール、4-(オクタデシルオキシ)フェノール、4-(ドコシルオキシ)フェノール、N-オクタデシル-4-ヒドロキシベンズアミド、4'-ヒドロキシドコサンアニリド、N-(4-ヒドロキシフェニル)-N'-n-オクタデシル尿素、ドコシルホスホン酸等が挙げられる。多色感熱記録材料を用いて感熱プリンター等で記録を行うと、低温加熱印字では低温発色層のみが発色し、高温加熱印字では印字部分の低温発色層は消色して高温発色層のみが発色する。

【0058】

また、本発明の顕色性組成物に、記録像保存性が極めて高い他の顕色剤と併用することで発色濃度が充分でしかも発色した記録画像は著しく安定なレーザーマーキング用物品が得られ、記録の長期保存という観点で特に有利である。レーザーマーキング用物品では、感熱記録層に記録感度向上剤を含有することが好ましい。用いる事が出来る記録感度向上剤としては、照射に用いられるレーザー光の吸収能を有するものが使用され、その具体例としては、水酸化アルミニウム、ワラストナイト、ベントナイト、雲母類(白マイカ、金マイカ)、珪酸カルシウム、タルク、カオリン、クレーおよびファヤライト、ホルンブレンド、アルバイトなどの珪酸塩鉱物などの各種無機化合物があげられる。特に好ましくは水酸化アルミニウム、白マイカ、ワラストナイト、カオリンである。これらの無機化合物は単独で、もしくは2種以上混合して使用できる。

【0059】

感熱記録層中のロイコ染料と記録感度向上剤の使用比率は、用いられるロイコ染料、記録感度向上剤の種類に応じて適宜選択することができ、特に限定されるものではないが、一般的には、発色剤100重量部に対して、記録感度向上剤は10~5000重量部、好ましくは100~2000重量部の範囲内で用いることができる。感熱記録層中のロイコ染料、顕色剤、記録感度向上剤の割合は、該層中の固形分全量に対し、ロイコ染料は5~30wt%、好ましくは10~25wt%、顕色剤は10~60wt%、好ましくは20~50wt%、記録感度向上剤は5~40wt%、好ましくは10~30wt%の範囲内とすることができる。レーザーマーキング用物品の感度をさらに向上させるために、感熱記録層に前記の増感剤を同様に含有させることができる。

【0060】

発色マーキング剤は、上記の無色または淡色のロイコ染料、顕色剤、記録感度向上剤、水性バインダーおよび水を必須成分とし、さらに必要に応じて各種助剤を混合することにより得られる。ここで用いられる助剤として、例えば、ジオクチルスルフォコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルフォン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム塩、脂肪酸金属塩などの分散剤、酸化チタンなどの隠蔽剤、消泡剤、粘度調製剤、蛍光染料、着色剤などが挙げられる。発色マーキング剤を印刷(塗布)する基材としては、マーキングを必要とするものであれば特に制限されるものではなく、例えば、食品容器、包装材、電子部品などの所定部分、またはこれらに貼付するためのラベル基材などの物品が挙げられる。

【0061】

ラベル基材としては、紙、合成紙などの紙類、合成樹脂フィルム、プラスチック類、金属蒸着された紙および合成紙、金属蒸着されたフィルム、金属類、木材などが用途に応じて適宜使用される。発色マーキング剤を調製するには、例えば次のようにすればよい。バインダーは水または水を主成分とする溶媒に溶解もしくは分散する。発色剤、顕色剤、記録感度向上剤などは水または水を主成分とする溶媒に分散する必要があるものについてはボールミルやアトライター、サンドグライNDERなどの分散機を用い、例えばポリビニルアルコールなどの分散剤を含む水または含水溶媒中でそれぞれの成分を一緒に、または別々に処理して分散液とする。各成分の分散化後の平均粒径は通常約 2μ 以下、好ましくは約 1μ 以下である。ついで、バインダーおよび分散液を混合することによって発色マーキング剤が得られる。該発色マーキング剤の固形分含有率は $20\sim 70\text{ wt}\%$ 、好ましくは $30\sim 65\text{ wt}\%$ 程度である。

【0062】

発色マーキング剤は基材に直接塗布してもよいが、あらかじめ表面処理や下塗り塗装などを行った基材に塗布してもよい。塗布は、例えば、ロールコーター、グラビアコーター、マイクログラビアコーター、ナイフコーター、スプレーコーターなどの適当な塗装装置を用いて行うことができる。塗布、乾燥後に得られる塗膜（感熱記録層）の膜厚は、一般に $1\sim 4\mu\text{m}$ とすることができ、 $1\mu\text{m}$ より薄くなるとレーザー照射による発色性が劣ると同時に塗膜が剥れやすくなり、逆に $4\mu\text{m}$ より厚くなると乾燥性やラベル貼付適性などが低下する傾向がある。乾燥は、ラインのスピードなどの塗装条件により異なり、室温で行ってもよいが、感熱記録層が発色しない条件で加熱して行ってもよい。レーザーマーキング用物品の保護層は感熱記録層上に透明なクリアーコート液を塗布することにより設けられる。このクリアーコート液は、水性バインダー、水などから構成される水性組成物である。

【0063】

このようにして形成したマーキング用物品上の感熱記録層にレーザー光線を照射することにより、その照射部分が加熱され、顕色剤およびロイコ染料が作用して発色しマーキングされる。照射するレーザーのエネルギー量は、特に限定されないが、塗膜の破壊の可能性を考慮すると、 $1.4\text{ J}(\text{ジュール})/\text{cm}^2$ 以下が好ましい。一方、発色する下限は低エネルギーを発生させる装置が存在しないので不明だが、 $0.4\text{ J}/\text{cm}^2$ のエネルギーでも十分発色する。したがって、発色させるための照射エネルギー範囲は、 $0.4\sim 1.4\text{ J}/\text{cm}^2$ 、特に $0.45\sim 1.2\text{ J}/\text{cm}^2$ の範囲内が適当である。また、照射するレーザーとしては、パルス型レーザーまたは走査型レーザーが好適であり、レーザーの種類としては、例えばガスレーザー、エキシマレーザー、半導体レーザーのいずれであつてもよく、具体的には、炭酸ガスレーザー、混合ガスレーザー、YAGレーザー、ルビーレーザーなどが挙げられる。

【0064】

レーザーマーキング用物品としてのラベル類は、基材として紙、合成紙などの紙類、合成樹脂フィルム、プラスチック類、金属蒸着された紙および合成紙、金属蒸着されたフィルム、金属類などを用途に応じて適宜用いたラベル基材に、前記した方法により感熱記録層および保護層を形成することにより製造することができ、得られるラベルの用途としては、従来使用されている分野すべてに向けられるが、食品、医薬品、トイレタリー、出版物、電子・電気部品などの分野が特に好ましい。また、レーザーマーキング用物品としての包装材料は、基材として紙、合成紙などの紙類、合成樹脂フィルム、プラスチック類、金属蒸着された紙および合成紙、金属蒸着されたフィルム、金属類、ガラス、木材などを用途に応じて適宜用いた箱、包装紙、パッケージ類などの通常用いられる各種包装材に、前記した方法により感熱記録層および保護層を施したものである。

該包材の用途としては、従来使用されている分野すべてに向けられるが、食品、医薬品、トイレタリー、出版物、電子・電気部品などの分野が特に好ましい。また、本発明のレーザーマーキング用物品としての容器類は、ガラス、プラスチック、金属類を基材とし、

これら基材に、前記した方法により感熱記録層および保護層を設けたものである。該食品容器としては、酒類および清涼飲料水のボトル類、レトルト食品容器、インスタント食品容器、化粧品容器、医薬品容器、トイレタリー製品などの従来用いられているすべての分野に対する応用が可能である。

【実施例】

【0065】

以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。以下、説明中の部は重量部を、%はwt%を示す。

なお、各物質の分析、各物性の評価は以下の方法で行った。

<顕色剤の純度および組成比の測定>

高速液体クロマトグラフ（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、L-7100）により、カラム：カデンツァCD-C18（インタクト株式会社製ODS系カラム）、展開溶剤（vol比）：CH₃CN/H₂O（0.15%酢酸アンモニウム含有）=3/7から7/3まで40分間+9.6/0.4まで10分間によるグラジエント処理、内部標準物質：ピレン、流量：1ml/min、検出器：UV254nmの条件で測定した。

<融点測定>

融点測定装置（柴田科学株式会社製、B-545）により、昇温速度：1℃/minで測定し、目視により化合物の溶け始めの温度を融点とした。

【0066】

<発色試験>

所定の感熱記録材を、感熱大倉電気製印字試験機（TH-PMD）で、サーマルヘッドは京セラ製KJT-256-8MGF1を用いて印可電圧24Vパルス幅1.5msecでの印字エネルギーを0.34mj/dotにて発色させた。この記録材の発色部をマクベス反射濃度計（Kollmorgen Corporation製、RD917）を用いて測定し、発色濃度（OD値）を求めた。<耐熱試験>

発色させた感熱記録材の60℃熱風循環型乾燥機中24hr放置後および放置前の発色濃度から、以下の式に従い発色濃度保存率を求めた。

$$\text{発色濃度保存率 (\%)} = (60^\circ\text{C} \times 24 \text{ hr 放置後の発色濃度} / \text{放置前の発色濃度}) \times 100$$

<耐湿試験>

発色させた感熱記録材を、40℃、90%RHの恒温恒湿槽中に24hr放置後および放置前の発色濃度から、以下の式に従い発色濃度保存率を求めた。

$$\text{発色濃度保存率 (\%)} = (40^\circ\text{C}、90\% \text{ RH} \times 24 \text{ hr 放置後の発色濃度} / \text{放置前の発色濃度}) \times 100$$

また、上記試験・測定の結果にもとづいて、記録材料の性能評価を以下の手法により実施した。

【0067】

[感度評価]

上記発色試験による、0.34mj/dotにおける発色濃度（OD値）により以下の基準で評価した。

- : OD値 1.05より大
- △: OD値 0.90~1.05
- ×: OD値 0.90未満

[地肌かぶり評価]

上記、発色試験で測定した感熱記録材の未発色部のOD値により以下の基準で評価した。

また、上記耐熱試験、耐湿試験後の地肌がぶり評価も同様に実施した。

- : OD値 0.10未満
- △: OD値 0.10~0.16
- ×: OD値 0.16より大

【0068】

[耐熱性評価]

上記、耐熱試験でえられた、発色濃度保存率により以下の基準で評価した。

- : 80%より大
- △: 80%~50%
- ×: 50%未満

[耐湿性評価]

上記、耐湿試験でえられた、発色濃度保存率により以下の基準で評価した。

- : 70%より大
- △: 70%~50%
- ×: 50%未満

【0069】

[実施例1]

フラスコにフェノール 48.0 g (510 mmol)、トルエン 20 g を入れ、これに 2, 6-ジヒドロキシメチル-4-イソプロピルフェノール 5.0 g (25.6 mmol) を加え、攪拌溶解した。これに 30℃で攪拌下、p-トルエンスルホン酸一水和物 0.12 (0.63 mmol) を加え、そのまま 5 分間攪拌した後、60℃で 2 時間反応させた。得られた反応液を水で洗浄し、pH を 3 から 6 にした後、溶媒のトルエンと過剰に用いたフェノールを減圧下で除去することにより、本発明の縮合混合物を得た。高速液体クロマトグラフィーによる分析の結果、パラ-パラ体、オルト-パラ体、オルト-オルト体の 3 種類を主生成物とする混合物であることが確認され、それら合計の純度は 90% であり、残存フェノールが 0.4%、残りは他の縮合物に由来するものであった。また、この主生成物中におけるオルト-オルト体の含有率は 18% であった。融点測定の結果、この生成物の融点は 130℃であった。

【0070】

次に顕色剤としてこの生成物 2 g をとり、2.5%ポリビニルアルコール（日本合成化学工業株式会社製、商品名「ゴセラン L-3266」）水溶液と共にペイントシェーカーで 12 時間粉碎・分散し、分散液を得た。また、ロイコ染料として 3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン 70 g を 8%ポリビニルアルコール水溶液 130 g と共にサンドグライNDER（ベッセル容量 400 ml、アイメックス社製）、回転数 2000 rpm で 3 時間粉碎・分散して分散液を得た。さらに、増感剤として β -ナフチルベンジルエーテル（上野製薬株式会社製、商品名「BON」）70 g を 5.4%ポリビニルアルコール水溶液 130 g と共にサンドグライNDER（ベッセル容量 400 ml、アイメックス社製）、回転数 2000 rpm で 3 時間粉碎・分散して分散液を得た。また、炭酸カルシウム 10 g を水 30 g と混合してスターラーで攪拌分散して、分散液を得た。

【0071】

これらの分散液を上記顕色剤分散液の乾燥固形分 30 部、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン分散液の乾燥固形分 15 部、 β -ナフチルベンジルエーテル分散液の乾燥固形分 30 部、炭酸カルシウム分散液の乾燥固形分 20 部、さらに固形分濃度 16% のステアリン酸亜鉛分散液の乾燥固形分 10 部、さらに 15%ポリビニルアルコールの乾燥固形分 7 部の割合で攪拌混合して塗液を得た。

この塗液を 50 g/m² の秤量をもつ原紙上にバーコーターのロッド番号 10 番で塗布した。乾燥後スーパーカレンダーで処理して、感熱性記録材料を得た。塗液の塗布量は乾燥重量で 3 g/m² であった。得られた感熱記録材料の評価結果を表 1 に示す。

【0072】

[実施例2]

2, 6-ジヒドロキシメチル-4-イソプロピルフェノール 5.0 g (25.6 mmol) の代わりに 2, 6-ジヒドロキシメチル-4-sec-ブチルフェノール 5.4 g (25.6 mmol) を用いる以外は、実施例 1 とまったく同様にして縮合生成物を得た。高速液体クロマトグラフィーによる分析の結果、同様に 3 種類の主生成物が確認され、それ

ら合計の純度は89%であり、残存フェノールが0.2%、残りは他の縮合物に由来するものであった。また、この主生成物中におけるオルト-オルト体の含有率は21%であった。融点測定の結果、この生成物の融点は120℃であった。

以下同様にして、このようにして得られた混合物を顕色剤として分散液を調製し、感熱記録材料の評価を行った。結果を表1に示す。

【実施例3】

2,6-ジヒドロキシメチル-4-イソプロピルフェノール5.0g(25.6mmol)の代わりに2,6-ジヒドロキシメチル-4-tert-ブチルフェノール5.4g(25.6mmol)を用いる以外は、実施例1とまったく同様にして縮合生成物を得た。高速液体クロマトグラフィーによる分析の結果、同様に3種類の主生成物が確認され、それら合計の純度は86%であり、残存フェノールが0.6%、残りは他の縮合物に由来するものであった。また、この主生成物中におけるオルト-オルト体の含有率は14%であった。融点測定の結果、この生成物の融点は126℃であった。

以下同様にして、このようにして得られた混合物を顕色剤として分散液を調製し、感熱記録材料の評価を行った。結果を表1に示す。

【0073】

【実施例4】

実施例2で得られた3種類の混合物をトルエンに加熱溶解させた後冷却し、再結晶を行うことによりパラ-パラ体のみを純度92%で得た。融点測定の結果、この生成物の融点は200℃であった。このようにして得られた化合物1.6gに、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン0.4gを加えよく混合したものを顕色剤とし、以下同様にして分散液を調製し、感熱記録材料の評価を行った。結果を表1に示す。

【実施例5】

2,6-ジヒドロキシメチル-4-メチルフェノールとフェノールとを縮合して得られる混合物のうち、パラ-パラ体に当る化合物: BisP-PC(本州化学工業株式会社製、純度98%、融点210℃)1.6gに、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン0.4gを加えよく混合したものを顕色剤とし、以下同様にして分散液を調製し、感熱記録材料の評価を行った。結果を表1に示す。

【0074】

【実施例6】

使用するフェノール量を7.3g(78mmol)とする以外は実施例1と同様にして、2,6-ジヒドロキシメチル-4-イソプロピルフェノールとフェノールが縮合した混合物を得た。得られた3種類の主生成物合計の純度が55%、他の縮合物が44%と他の縮合物の生成量の増加が確認された。なお、この主生成物中におけるオルト-オルト体の含有率は20%であった。融点測定の結果、この生成物の場合50℃付近から若干の溶融が見られ、それ以降徐々に溶融が進み明確な融点は観察されなかった。この生成物を顕色剤とした感熱記録材料の評価結果を表1に示す。

【比較例1】

p-クレゾールがすべてオルト位でメチレン基を介し結合した3核体: MTripC(本州化学工業株式会社製、純度は96%、融点が215℃)を顕色剤として用いる以外は、同様に感熱記録材料の評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0075】

【比較例2】

実施例1において、2,6-ジヒドロキシメチル-4-イソプロピルフェノールの代わりに2,6-ジヒドロキシメチル-4-エチルフェノールを、フェノールの代わりにp-クレゾールを用いる以外は同様にして、フェノール性化合物が全てオルト位で結合した単一の縮合物Aを得た。得られた縮合物は、メチルイソブチルケトンから再結晶を行った結果、純度が98%、融点が203℃であった。比較例1で用いたTripC1.4gと前記縮合物A0.6gを乳鉢で良くすりつぶし混合させたものを顕色剤として用いる以外は、前記と同様にして感熱記録材料の評価を行った。なお、この混合物の融点は192℃

であった。評価結果を表 1 に示す。

〔比較例 3〕

実施例 1 において、2, 6-ジヒドロキシメチル-4-イソプロピルフェノールの代わりに 2, 6-ジヒドロキシメチル-4-メチルフェノールを、フェノールの代わりに 2, 6-キシレノールを用いる以外は同様にして、p-クレゾールの両オルト位の各々に 2, 6-キシレノールの p-位がメチレン基を介し結合した構造の化合物を得た。このものの純度は 95% であり、融点が 183℃ であった。この化合物を顕色剤として用い、以下同様にして感熱記録材料の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0076】

〔参考例 1〕

参考として、従来広く用いられてきた BPA を用い、同様の感熱記録材料評価を行った。結果を表 1 に示す。

この結果から分るように、本発明の顕色剤を用いて得られる感熱記録材料は、感度、地肌かぶり、記録像の保存性（耐熱、耐湿）において優れており、BPA 同等（耐湿性において BPA 以上）の性能が得られている。これに対し比較例 1 で示されるように、p-アルキルフェノールをホルムアルデヒドで縮合して得られる 3 核体においては、融点が高い上に隣接するフェノール分子がオルト位に結合した形（オルト-オルト体）を取るため、感熱記録材料として用いた場合所望の感度が得られないことが分る。また比較例 2 では、比較例 1 で用いられた p-置換フェノールのみから成る縮合 3 核体を混合物とすることにより確かに単一化合物に比べ融点は低下するが、得られる感度および記録像の保存性は BPA におよばないことが分る。また比較例 3 は、パラ-パラ体からなる 3 核体ではあるが、顕色機能として重要な OH 基の両オルト位にメチル基が置換しているため、感度、記録像保存性共に低いことが分る。一方、実施例 6 では、合成時に副生する他の縮合物の含量が 44% であり、50% 以下ではあるが他の実施例で用いた顕色剤に比べ多く、感度と地肌かぶり性能が若干低下する傾向にあることがわかる。このことから、目的物を縮合により得る際、副生する他の縮合物含量は出来るだけ少ない方が好ましいことが分る。

【0077】

【表 1】

表 1

	感度 (0.34mj/dot)	試験前	地肌かぶり		記録像保存性	
			耐熱試験後	耐湿試験後	耐熱性	耐湿性
実施例1	○	○	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○	○	○
実施例4	○	○	○	○	○	○
実施例5	△	○	○	○	○	○
実施例6	△	○	○	△	○	○
比較例1	△	○	○	○	×	×
比較例2	△	○	○	○	△	×
比較例3	×	○	○	○	×	×
参考例1	○	○	○	○	○	×

【産業上の利用可能性】

【0078】

本発明の発色剤は、例えば、熱、圧力などの記録エネルギーを用いた記録材料の発色剤として有用であり、高感度で且つ画像保存性に優れ、さらに地肌かぶりが少なく、画像保存性にも優れた顕色剤を含有する発色剤として有用である。

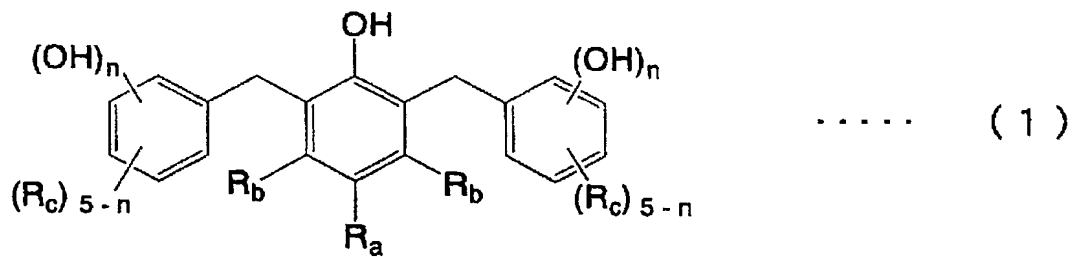
【書類名】要約書

【要約】

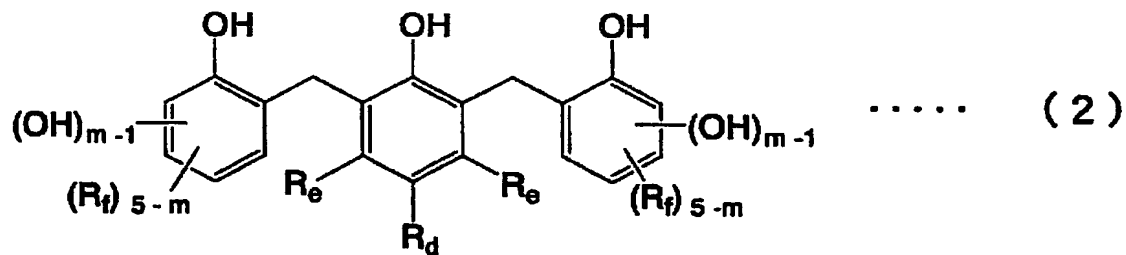
【課題】 高感度で且つ画像保存性に優れ、さらに地肌かぶりが少ない顕色剤およびそれを用いた感熱記録材料を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で示される化合物を含有する記録材料用顕色剤組成物、ならびに下記一般式(2)で示される化合物をさらに含有することを特徴とする記録材料用顕色剤組成物、およびそれを用いた発色剤、ならびに感熱記録材料。

【化1】



【化2】



【選択図】

なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-286513
受付番号	50301295118
書類名	特許願
担当官	森吉 美智枝 7577
作成日	平成15年 8月11日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 8月 5日
【特許出願人】	
【識別番号】	000000033
【住所又は居所】	大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
【氏名又は名称】	旭化成株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100103436
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門一丁目2番29号 虎ノ門産業ビル 清栄特許事務所
【氏名又は名称】	武井 英夫
【選任した代理人】	
【識別番号】	100068238
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門一丁目2番29号 虎ノ門産業ビル 清栄特許事務所
【氏名又は名称】	清水 猛
【選任した代理人】	
【識別番号】	100095902
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門一丁目2番29号 虎ノ門産業ビル 清栄特許事務所
【氏名又は名称】	伊藤 穰
【選任した代理人】	
【識別番号】	100108693
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門一丁目2番29号 虎ノ門産業ビル
【氏名又は名称】	鳴井 義夫

【書類名】 手続補正書
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003-286513
【補正をする者】
【識別番号】 0000000033
【氏名又は名称】 旭化成株式会社
【代理人】
【識別番号】 100103436
【弁理士】
【氏名又は名称】 武井 英夫
【手続補正1】
【補正対象書類名】 特許願
【補正対象項目名】 先の出願に基づく優先権主張
【補正方法】 変更
【補正の内容】
【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003-180430
【出願日】 平成15年 6月25日

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-286513
受付番号	50301295318
書類名	手続補正書
担当官	森吉 美智枝 7577
作成日	平成15年 8月11日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 8月 5日
【補正をする者】	
【識別番号】	000000033
【住所又は居所】	大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
【氏名又は名称】	旭化成株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100103436
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門一丁目2番29号 虎ノ門産業ビル 清栄特許事務所
【氏名又は名称】	武井 英夫

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）
【提出日】 平成15年10月 7日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2003-286513
【承継人】
 【識別番号】 303046314
 【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社
 【代表者】 藤原 健嗣
【提出物件の目録】
 【物件名】 商業登記簿謄本 1
 【援用の表示】 平成 0 3 年特許願第 0 4 6 6 5 4 号
 【物件名】 承継証明書 1
 【援用の表示】 平成 0 3 年特許願第 0 4 6 6 5 4 号

特願 2 0 0 3 - 2 8 6 5 1 3

ページ： 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 0 0 3 3]

1. 変更年月日 2 0 0 1 年 1 月 4 日

[変更理由] 名称変更

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

氏 名 旭化成株式会社

特願 2 0 0 3 - 2 8 6 5 1 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 0 3 0 4 6 3 1 4]

1. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 2 0 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号

氏 名 旭化成ケミカルズ株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.